11

no US

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08B 31/00, C08L 3/06, D21H 17/28, 17/44

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/31711**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00231

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Januar 1998 (16.01.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 01 523.9 17. Januar 1997 (17.01.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NIESSNER, Manfred [DE/DE]; Gotenstrasse 25, D–67105 Schifferstadt (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D–67127 Rödersheim–Gronau (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D–67069 Ludwigshafen (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D–67122 Altrip (DE). ETTL, Roland [DE/DE]; Fritz–Haber–Strasse 3b, D–67454 Haßloch (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D–81633 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: POLYMER–MODIFIED ANIONIC STARCH, METHOD FOR ITS PRODUCTION, AND ITS USE

(54) Bezeichnung: POLYMERMODIFIZIERTE ANIONISCHE STÄRKE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The present invention relates to starch which is modified with at least one cationic polymer (P), and a method for producing same which is characterized in that: a) an anionically modified starch (A) is reacted with the cationic polymer (P); or that (b) a native starch (B) or a non–anionically modified starch (C) is reacted with the cationic polymer (P) in the presence of an anionic modifier (M). The invention also relates to the use of said polymer–modified starches.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stärke, die mit wenigstens einem kationischen Polymer (P) modifiziert ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man (a) eine anionisch modifizierte Stärke (A) mit dem kationischen Polymer (P) umsetzt, oder (b) eine native Stärke (B) oder eine nicht anionisch modifizierte Stärke (C) mit dem kationischen Polymer (P) in Gegenwart eines anionischen Modifizierungsmittels (M) umsetzt sowie die Verwendung der polymermodifizierten Stärken.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien
AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
AZ	Aserbaidschan
BA	Bosnien-Herzegowina
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentralafrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CU	Kuba
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabun
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GH	Ghana
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IL	Israel
IS	Island
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenia
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LC	St. Lucia
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LS	Lesotho
LT	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TM	Turkmenistan
TR	Türkei
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam
YU	Jugoslawien
ZW	Zimbabwe

Polymermodifizierte anionische Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Polymeren, welche kationische und/oder kationisierbare Gruppen enthalten, modifizierte, anionische Stärkederivate, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton, insbesondere als Trockenverfestigungsmittel für Papier.

In Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1979, Bd. 17, S. 581 ff. wird allgemein die Verwendung von aufgeschlossenen, wasserlöslichen Stärken und von wasserlöslichen Stärkederivaten als Hilfsstoffe für die Papierherstellung, insbesondere zur Erhöhung der Festigkeit des Papiers beschrieben. Dabei ist jedoch die Retention der gelösten Stärken im Papier gering, was zu einer starken Belastung der Abwässer führt.

Die US-A-3,734,802 beschreibt die Verwendung kationischer Dextran-Pfropfcopolymere als Additive zur Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier. Dabei werden die Pfropfcopolymere zu einer wässrigen Cellulose-Dispersion gegeben. Dieses Gemisch setzt man dann zur Herstellung von Papierbögen ein. Die Pfropfcopolymere werden durch Pfropfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 20.000 bis etwa 50.000.000, mit kationischen Monomeren, z.B. diallylischen, quaternären Ammoniumverbindungen, wie Diallyldimethylammoniumchlorid, oder acrylischen, quaternären Ammoniumverbindungen, wie Dimethylaminoethylmethacrylat und deren Mischungen mit Acrylamid oder Methacrylamid hergestellt. Dabei wird die Pfropfcopolymerisation vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxkatalysators, z.B. auf Cer-Basis durchgeführt.

Die US-A-3,467,608 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke durch Erhitzen einer wässrigen Stärkeaufschlämmung unter Zusatz eines Polyalkylenimins, wie z.B. Polyethylenimin, oder eines Polyalkylenpolyamins, wie z.B. Polyethylenpolyamin, wobei das Molekulargewicht des zur Modifizierung verwendeten Polymers mindestens 50.000 beträgt. Bezogen auf den Feststoffgehalt enthält das Reaktionsgemisch 0,5 bis 40 Gew.-% des Polymerisats und 60 bis 99,5 Gew.-% Stärke. Dabei wird zwar auch allgemein die Möglichkeit der Verwendung von durch Hydro-

lyse, Oxidation, Veresterung und Veretherung erhältlichen modifizierten Stärken beschrieben. Es findet sich in der Schrift jedoch kein Hinweis auf die Verwendung von anionisch modifizierten Stärken. Sämtliche bevorzugte Ausführungsformen betreffen nicht-modifizierte Kartoffel- und Maisstärke. Die resultierenden kationischen Stärkederivate werden als Flockungsmittel verwendet.

Die US-A-4,097,427 beschreibt ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke, wobei eine wässrige Stärkeaufschlämmung unter alkalischen Reaktionsbedingungen mit einem wasserlöslichen Polymer, das quaternäre Ammoniumgruppen enthält, in Gegenwart eines Oxidationsmittels umgesetzt wird. Dabei werden ausschließlich unmodifizierte oder gering abgebaute Stärken zur Modifizierung verwendet, bevorzugt Mais- und Tapiokastärke. Die quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Polymere werden ausgewählt unter Polymeren mit Epichlorhydrineinheiten, quaternisierten Polyethyleniminen, quaternisierten Diallyldialkylaminpolymeren etc. Als Oxidationsmittel werden z.B. Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder t.-Butylhydroperoxid verwendet. Der pH-Wert der Stärkeaufschlämmung wird mit wasserlöslichen Basen auf etwa 8 eingestellt. Die so hergestellten, modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Bei diesem Verfahren wird das Abwasser jedoch durch einen sehr hohen CSB-Wert (CBS = chemischer Sauerstoffbedarf) belastet.

Die US-A-4,146,515 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer gallertartigen, kationischen Stärke zur Oberflächenleimung und Beschichtung von Cellulosematerialien. Dabei wird eine wässrige Aufschlämmung einer partiell oxidierten Stärke zusammen mit einem kationischen Polymer in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere werden dabei Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Vinylidenchlorid und Ammoniak, quaternisiertes Polyethylenimin sowie quaternisiertes Polyepichlorhydrin verwendet. Als Stärken werden partiell, z.B. mit Natriumhypochlorit, oxidierte Stärken verwendet, die in der Schrift mißverständlich auch als anionische Stärken bezeichnet werden. Für eine mögliche Modifizierung von üblicherweise als anionische Stärken bezeichnete Stärkeestern und Stärkeethern fehlt in der Schrift jeglicher Hinweis.

Die DE-A-37 19 480 und die EP-A-0 282 761 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trokkenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels aus einer Mischung aus kationischen Polymerisaten und Stärke zum Papierstoff. Dabei enthalten die kationischen Polymerisate als cha-

rakteristische Monomere Einheiten von Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylamin oder N-Vinylimidazolin einpolymerisiert. Ebenso kann Polyethylenimin als kationisches Polymer verwendet werden. Zur Herstellung der Trockenverfestigungsmittel wird eine wässrige Aufschlämmung einer nativen Kartoffelstärke entweder in Gegenwart der Polymerisate durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien aufgeschlossen oder eine bereits aufgeschlossene Kartoffelstärke mit den kationischen Polymerisaten bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 70°C zur Reaktion gebracht. Dabei wird als Stärke ausschließlich native oder thermisch abgebaute Kartoffelstärke verwendet und die Modifizierung mit den kationischen Polymerisaten erfolgt in wässriger Aufschlämmung oder in wässriger Lösung.

Einen ähnlichen Offenbarungsgehalt besitzt die EP-A-0 301 372, wobei kationisch modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken verwendet werden.

Die US-A-4,880,497 und die US-A-4,978,427 beschreiben wasserlösliche Copolymere, die Vinylamineinheiten enthalten und ihre Verwendung als Naßverfestiger und Trockenverfestiger für Papier. Die Polymerisate werden durch Copolymerisation von N-Vinylformamid und einem ethylenisch ungesättigten Monomer, ausgewählt unter Vinylacetat, Vinylpropionat, Alkylvinylethern, Estern, Nitrilen und Amiden der Acryl- und Methacrylsäure und N-Vinylpyrrolidon und anschliessender Hydrolyse von 30 bis 100 Mol-% der Formylgruppen des resultierenden Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen hergestellt. Die hydrolysierten Copolymere werden zur Papierherstellung in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, verwendet.

Die EP-A-0 418 343 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart von N-Vinylformamid-Einheiten enthaltenden Polymerisaten. Dabei werden nicht hydrolysierte Copolymerisate verwendet, die N-Vinylformamid und mindestens ein weiteres, kationische Gruppen enthaltendes Monomer einpolymerisiert enthalten. Diese zusätzlichen Monomere werden aus der Gruppe der (Meth)acrylamide mit Ammoniumalkylenresten oder aus der Gruppe der Diallyldialkylammoniumverbindungen ausgewählt. Zur Erzielung einer guten Retention gegenüber Papierfasern bei der Verwendung dieser Copolymerisate als Trockenverfestigungsmittel für Papier wird dem Papierstoff eine wässrige Lösung zugesetzt, die zuvor durch Erhitzen der wässrigen Copolymerisate gemeinsam mit nativer Kartoffelstärke auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstem-

peratur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien hergestellt wurde.

Die WO 96/13525 beschreibt ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung verschiedener nativer Stärken und Wachsstärken mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Die Umsetzung erfolgt dabei in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck in Abwesenheit von Oxidationsmittlen, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien, wobei die Stärke weitgehend aufgeschlossen wird und nur ein geringfügiger Molekulargewichtsabbau von höchstens 10 Gew.-% der Stärke stattfindet. Die so erhaltenen, kationisierten Stärken werden als Trockenverfestiger bei der Papierherstellung verwendet.

Die Eigenschaften der zuvorgenannten, mit kationischen Polymeren modifizierten Stärkederivate sind verbesserungswürdig, insbesondere im Hinblick auf eine Verwendung als Hilfstoffe für die Papierherstellung. So ist zur Erzielung einer guten mechanischen Festigkeit des Produkts im trockenen Zustand eine gute Retention des jeweiligen Trockenverfestigers gegenüber den Zellulosefasern erforderlich. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue kationisch modifizierte Stärken zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Stärkeretention gegenüber den Papierfasern aufweisen und somit bei einer Verwendung als Trockenverfestiger ein Papierprodukt mit guten mechanischen Eigenschaften liefern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird, wenn man anionisch modifizierte Stärke mit kationischen Polymeren versetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Stärke, die mit wenigstens einem kationischen Polymer P) modifiziert ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) eine anionisch modifizierte Stärke A) mit dem kationischen Polymer P) umsetzt, oder

b) eine native Stärke B) oder eine nicht anionisch modifizierte Stärke C) mit dem kationischen Polymer P) in Gegenwart eines anionischen Modifizierungsmittels M) umsetzt.

Die Umsetzung der Stärke A) mit dem kationischen Polymer P) oder der Stärken B) oder C) mit dem kationischen Polymer P) und dem anionischen Modifizierungsmittel M) erfolgt in Wasser oder in

wässrigem Medium, d.h. einer Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel.

Das Gewichtsverhältnis von Wasser oder wässrigem Medium zu Stärke beträgt im allgemeinen etwa 1:0,0005 bis 1:0,2, bevorzugt 1:0,001 bis 1:0,1, insbesondere 1:0,02 bis 1:0,06.

Das Gewichtsverhältnis von Stärke zu kationischem Polymer P) beträgt im allgemeinen etwa 1:0,0005 bis 1:2, bevorzugt etwa 1:0,001 bis 1:1, insbesondere etwa 1:0,01 bis 1:0,1.

Die kationische Modifizierung der Stärke erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 80 bis 220°C, bevorzugt 100 bis 200°C, insbesondere 120 bis 140°C. Vorzugsweise liegt dabei die Temperatur oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke, so daß im wesentlichen gleichzeitig mit der Modifizierung auch ein Aufschluß der Stärken erfolgt.

Die kationische Modifizierung kann prinzipiell bei Unterdruck, Normal- oder Überdruck erfolgen. Im allgemeinen erfolgt die Modifizierung bei dem Druck, den das Reaktionsmedium bei den zuvor angegebenen Temperaturen entwickelt. Er liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1,0 bis 10,0 bar, bevorzugt 1,2 bis 7,9 bar.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgemisch während der Umsetzung der Einwirkung von Scherkräften ausgesetzt. Dies kann z.B. durch Rühren der Suspension oder Lösung mit einer Rührergeschwindigkeit von etwa 100 bis 2000 U/min, bevorzugt 200 bis 1000 U/min erfolgen.

Wird das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Verfahren zur kationischen Stärkemodifizierung bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur durchgeführt, so erfolgt auch ein Aufschluß der Stärke. Bevorzugt wird die Stärke im erfindungsgemäßen Verfahren zu wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 90 Gew.-%, ausgeschlossen.

Unter Stärkeaufschluß versteht man die Überführung der festen Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helixbildung, intermolekulare H-Brücken etc.) aufgehoben werden, ohne daß es zum einem wesentlichen Abbau von den die Stärke aufbauenden Amylose- und Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glucose kommt.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Modifizierung der Stärke mit dem kationischen Polymer P), ggf. einem anionischen Modifizierungsmittel M) und der Stärkeaufschluß bei Temperaturen oberhalb von 100°C, vorzugsweise bei 105 bis 170°C, bei erhöhtem Druck von etwa 1,2 bis etwa 7,9 bar und gleichzeitigem kräftigen Rühren statt. Bei diesen Reaktionsbedingungen wird die Stärke zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 95 Gew.-% aufgeschlossen und mit dem kationischen Polymerisat modifiziert. Dabei ist die Abbaurate bzgl. der Molekulargewichte der eingesetzten Stärken im allgemeinen gering. So wird das Molekulargewicht der Stärken im allgemeinen um höchstens 20 %, bevorzugt um höchstens 10 %, insbesondere um höchstens 5 %, verringert.

Vorzugsweise wird die Stärke beim Aufschliessen klar gelöst, so daß sich nach der Umsetzung bei Filtration der Reaktionslösung mit einer Celluloseacetatmembran mit einem Porendurchmesser von 1,2 µm keine unumgesetzte Stärke mehr abfiltrieren lässt. Gewünschtenfalls können jedoch eventuell vorhandene, unlösliche Stärkereste auf diese Weise vom Produkt abgetrennt werden. Eine quantitative Erfassung des Abbaugrades der Stärke ist mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie möglich. Der Grad des Stärkeaufschlusses vom angequollenen Stärkekorn bis zur vollständig gelösten Stärke kann mit Hilfe mikroskopischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen bestimmt werden.

Die Reaktion kann in den allgemein üblichen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke technisch aufgeschlossen wird. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 100°C ist die Umsetzung in druckdichten Apparaturen, wie z.B. druckdichten Rührkesseln, Autoklaven, Knetern, Jet-Kochern, Extrudern etc. erforderlich. Die erforderliche Kontaktzeit hängt von der verwendeten Temperatur ab. Im allgemeinen erfolgt der Aufschluß der Stärke über einen Zeitraum von 0,1 sec bis 6 Stunden, bevorzugt etwa 0,2 sec bis 5 Stunden, inbesondere bevorzugt etwa 0,5 sec bis 30 min. Erfolgt der Aufschluß bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen im Bereich von etwa 100°C bis 200°C, so benötigt man im allgemeinen kürzere Kontakzeiten, z.B. etwa 0,1 sec bis 15 min.

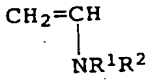
Zum Stärkeaufschluß können gewünschtenfalls den Aufschluß der Stärke unterstützende Additive sowie das Molekulargewicht der Stärke beeinflussende Additive, wie z.B. Säuren, oder auch weitere Papierhilfsmittel zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen, aufgeschlossenen, mit einem kationischen Polymer P) modifizierten anionischen Stärken.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich im allgemeinen Polymere P), die kationische oder kationisierbare Gruppen enthalten. Solche Gruppen leiten sich im allgemeinen von Heteroatomen, wie N, P, O, S etc. ab, die befähigt sind, z.B. nach Umsetzung mit einer Säure oder einem Alkylierungsmittel, stabile Kationen auszubilden. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich bevorzugt Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden auch als kationische Polymere bezeichnet. Geeignete kationische Polymere sind in der EP-A-0 282 761, EP-A-0 301 372, EP-A-0 418 343 und WO 96/13525 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die geeigneten kationischen Polymere enthalten Einheiten von Monomeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, ausgewählt unter

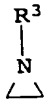
a) N-Vinylaminen der Formel I



(I)

worin
R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen;

b) Aziridinen (Alkyleniminen) der Formel II

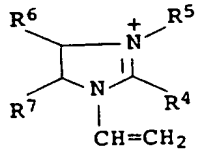


(II)

worin R^3 für Wasserstoff oder Alkyl steht;

c) Diallyldialkylammonium-Verbindungen;

d) N-Vinylimidazolinen der Formel III



X⁻ (III)

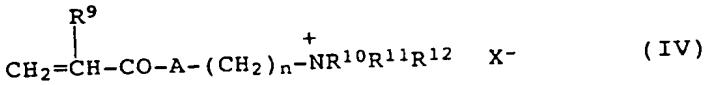
worin

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Alkylaryl stehen,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen, und

X^- für ein Gegenion, vorzugsweise ausgewählt unter F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, Alkyl-O-SO_3H^-, R^8-COO^- steht, wobei R^8 für einen Rest, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Cycloalkylalkyl und Arylalkyl steht, welcher ggf. substituiert sein kann;

e) aminoalkylsubstituierten Estern und Amiden der Acrylsäure und der Methacrylsäure der Formel IV



X^- (IV)

worin

n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

A für O oder NH steht,

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Cycloalkylalkyl und Arylalkyl stehen und

X^- die zuvor angegebene Bedeutung besitzt,

sowie gegebenenfalls weitere Comonomere einpolymerisiert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht der Ausdruck 'Alkyl' für geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1-C_{18}-Alkyl-, insbesondere C_1-C_8-Alkyl-, bevorzugter C_1-C_6-Alkyl- und besonders bevorzugt C_1-C_4-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, 2-Methylpropyl, t.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-

butyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl etc.

Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, insbesondere 1 oder 2 Substituenten in beliebiger Position auf.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5-C_7-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

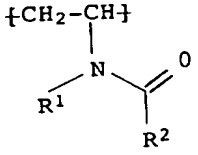
Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Alkylreste als Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

Substituierte Aryl- oder Cycloalkylreste weisen als Substituenten, z.B. C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, Halogen, Nitro oder Carboxyl auf. Dabei sind in der Regel 1, 2 oder 3 Substituenten bevorzugt.

Arylalkyl steht vorzugsweise für Phenyl-C_1-C_4-alkyl, insbesondere Benzyl oder Phenethyl.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die kationischen Polymere P) Einheiten von N-Vinylaminen der Formel (I) einpolymerisiert, worin R^1 für Wasserstoff oder Alkyl und R^2 für Wasserstoff steht. Solche Polymere sind z.B. durch vollständige oder partielle Hydrolyse von Homo- oder Copolymerisaten von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel (V)



(V)

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl stehen unter Abspaltung der $-COR^2$-Gruppe erhältlich. Geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid. Zur Herstellung der Polymere P) können diese Monomere entweder alleine oder in Mischungen polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids aus.

Die Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamide zu den entsprechenden Aminen erfolgt nach gängigen Methoden gemäß dem Stand der Technik in Gegenwart von Hydrolysemitteln, wie z.B. Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure und Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Alkali- und Erdalkalihydroxiden oder Ammoniak. Besonders bewährt hat sich die Hydrolyse in wässriger Lösung.

Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (I) enthalten, worin R^2 für Wasserstoff steht, haben K-Werte von 15 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

Die durch Hydrolyse einpolymerisierter N-Vinylcarbonsäureamide erhältlichen kationischen Polymere P) mit Vinylamineinheiten der Formel (I) können zusätzlich weitere Comonomereinheiten enthalten.

Bevorzugt wird als Polymer P) ein Copolymer von Vinylaminen eingesetzt, dessen Comonomere ausgewählt sind unter N-Vinylcarbonsäureamiden, Vinylalkohol, Estern von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren, α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Salzen, Estern, Amiden und Nitrilen, Heterocyclen mit N-Vinylgruppen, α,β-monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und deren Estern, und deren Mischungen.

Vorzugsweise werden kationische Polymere P) eingesetzt, die

i) 0,1 bis 100 Mol-% Vinylamineinheiten der Formel (I),

ii) 0 bis 99,9 Mol-%, bevorzugt 1 bis 99 Mol-%, Einheiten weiterer monoethylenisch ungesättigter Monomere, vorzugsweise ausgewählt unter N-Vinylformamid, Vinylalkohol, Estern von Vinylalkohol mit C_1-C_8-Monocarbonsäuren, C_1-C_8-Vinylethern, α,β-ungesättigten C_3-C_{18}-Mono- und/oder

C_4-C_{20}-Dicarbonsäuren und deren Salzen, Estern, Amiden und Nitrilen sowie N-Vinyllactamen,

iii) 0 bis 5 Mol-% Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthalten.

Beispiele für Monomere der Gruppe ii) sind neben den genannten N-Vinylcarbonsäureamiden z.B. Vinylalkohol, der durch partielle oder vollständige Hydrolyse entsprechender Vinylester, bevorzugt von Vinylacetat, erhältlich ist, Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C_3- bis C_6-Mono- oder Dicarbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder Glykol- bzw. Polyglykolester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von etwa 1.500 bis 10.000. Weiterhin geeignet sind die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren, wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weiterhin eignen sich als Comonomere ii) ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Die-

thylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Als Comonomere ii) kommen auch Vinylether mit Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, z.B. Methylvinylether, Ethylvinyl-ether, Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, n-Pentylvinylether und n-Hexylvinylether oder Vinylether mit aromatischen Substiuenten, wie z.B. Phenylvinylether oder Benzylvinylether.

Weiterhin sind als Comonomere ii) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin geeignet. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Weiterhin sind als Comonomere ii) Sulfogruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfopropylester geeignet.

Bei der Verwendung von basischen Comonomeren ii), wie z.B. basischen Acrylestern und -amiden, kann oftmals auf eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen auch Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

Die zuvorgenannten Polymere P) auf Basis von Vinylamineinheiten können weiterhin 0 bis 5 Mol-% Monomereinheiten mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten. Derartige Comonomere iii) werden üblicherweise bei der Copolymerisation als Vernetzer verwendet. Die Mitverwendung dieser Comonomere bei der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen iii) sind z.B. Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Meth-acrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glukose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyl-

dioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinylharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

Insbesondere werden zur kationischen Modifizierung der Stärke Copolymere P) eingesetzt, die

1) 1 bis 100 Mol-% Vinylamin-Einheiten, und

2) 0 bis 99 Mol-% Monomereinheiten, ausgewählt unter Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, Vinylalkohol, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon

einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugt als kationische Polymere P) sind hydrolysierte Homopolymere von N-Vinylformamid sowie Copolymerisate aus Vinylamin-Einheiten 1) und Monomereinheiten 2) mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

Bei Copolymeren, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z.B. Amid- und/oder Carboxylgruppen entstehen.

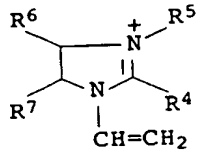
Weiterhin können die kationischen Polymerisate P) Aziridine der Formel (II) als Monomere enthalten. Dabei wird bevorzugt Ethylenimin verwendet, d.h. der Rest R^3 steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Polymeren P) dann um Homopolymerisate, d.h. um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid, Ethylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wässriger Lösung eine Viskosität von etwa 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000 bis 31.000 mPa.s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 Upm). Zu den kationischen Polymeren P) dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gepropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein können. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren einer Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, mit einem Polyalkylenpolyamin, wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens bifunktionellen Vernet-

zer, z.B. Bischlorhydrinäther von Polyalkylenglykolen hergestellt und werden z.B. in der US-A-4,144,123 und US-A-3,642,572 beschrieben.

Weiterhin kommen zur Stärkemodifizierung kationische Polymere P) mit Monomeren des obigen Typs c) in Betracht, die als charakteristische Monomereinheit Diallyldialkylammonium-Verbindungen enthalten. Polymerisate dieser Art sind z.B. aus der US-A-4,146,515 bekannt. Bevorzugt wird dabei Diallyldimethylammoniumchlorid verwendet. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt im allgemeinen mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

Als kationische Polymere P) eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen d) der Formel (III).



(III)

Diese können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-11 82 826 hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Copolymerisate zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid in wässrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, hergestellt werden.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (III) ein, wobei R^6 und R^7 beide für Wasserstoff stehen.

Das Gegenion X^- in der Formel (III) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen oder einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (III) werden erhalten, indem man die freien Basen, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können neben den zuvor genannten Säureresten auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen als Monomere auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Be-